中国科学: 技术科学 2011 年 第 41 卷 第 7 期: 944 ~ 949
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

微生物细胞电镀磁性金属化研究

蔡军*, 张德远, 兰明明, 连志阳

北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 仿生与微纳生物制造技术研究中心, 北京 100191
* E-mail: jun_cai@buaa.edu.cn

收稿日期: 2010-10-27; 接受日期: 2011-02-12
国家高技术研究发展计划("863"计划)(批准号: 2009AA043804)、全国优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 2007B32)和国家自然科学基金(批准号: 59975007)资助项目

摘要 本文以钝顶螺旋藻细胞为模板, 通过电镀工艺在其表面沉积磁性合金来制造螺旋形磁性微粒, 对微生物细胞电镀磁性金属化工艺进行研究. 通过光学显微镜、扫描电子显微镜、电子能谱、X 射线衍射、振动样品磁强计等对电镀磁性化后螺旋藻的细胞形态、表层成分、相结构及静磁性能进行观察与分析. 结果表明螺旋藻细胞经电镀处理后表面包覆上一层不含非金属相的铁磁性材料, 实现了微生物细胞电镀磁性金属化, 这为生物约束成形技术提供了新工艺. 在金属化过程中, 微生物形体保持良好, 细胞表面镀层厚度均匀, 镀层为面心立方结构的 NiFe 合金, 颗粒具有软磁特性. 此外, 对微生物细胞电镀磁性金属化工艺过程的电化学反应机理进行了分析, 表明 NiFe 合金在微生物表面的沉积为异常共沉积.

关键词
生物约束成形
微生物
螺旋形微粒
电镀
磁性金属化

基于微生物细胞的生物约束成形是利用具有标准几何外形的微生物细胞为模板, 在其表面沉积金属或者合金镀层、磁性镀层、铁氧体层等来制造具有特定功能的各种空心微颗粒[1~3]. 和国际上以脂质微管、蛋白质微丝、空心玻璃球等作为模板来制造功能微粒比较, 在形状多样性(微生物具有球、杆、螺旋、纤维、盘状等多种标准外形)、取材方便性(微生物在自然界中广泛分布, 很多可以人工批量培养)、工艺稳定性(微生物本身耐酸碱能力要远高于脂质、蛋白质等)等方面具有明显优势[4, 5]. 前期研究已经通过化学镀工艺实现微生物细胞金属化及磁性金属化、通过溶胶凝胶工艺实现微生物细胞铁氧体化, 所得到的功能微粒在电磁波屏蔽与吸收领域展现出巨大的应用潜力[6, 7]. 但电磁性能更优的纯磁性合金(不含非金属元素)对微生物细胞的包覆尚未解决. 鉴于此, 本文进一步尝试采用电镀方法在微生物细胞表面包覆纯磁性材质, 以提高微粒的磁性能, 拓展生物约束成形技术的工艺范畴.

国内外关于微米级颗粒电镀包覆的研究不多, 主要原因在于微粒本身粒度小、表面积大, 并且不导电的微粒无法直接进行电镀. 已有的相关研究主要集中于通过对碳纳米管、碳纤维、石墨粉、金属粉末等导电微粒的电镀包覆改性, 从而提高其强度、结合力、导电性及物化稳定性等[8~12]. 目前还未见到将电镀方法用于微生物细胞磁性金属化的相关报道.

1 材料与方法

对微生物细胞实施磁性金属化的工艺流程如图 1 所示. 首先, 对微生物进行培养、收集, 微生物体在作为生物约束成形模板使用之前, 需对其实施预处理. 然后, 对微生物进行导电化处理, 即在其表面施

英文版发表信息: Cai J, Zhang D Y, Lan M M, et al. Research on magnetic metallization of microorganism cells using electroplating technique. Sci China Tech Sci, 2011, 54: 1525−1531, doi: 10.1007/s11431-011-4347-7

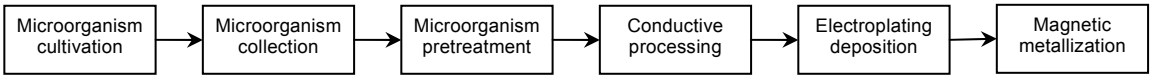


图 1　微生物细胞电镀磁性金属化工艺流程图

镀一层导电金属薄膜, 使其具有一定的导电能力. 最后, 利用自行设计、搭建的电镀装置对微生物模板实施磁性材质包覆.

1.1　微生物培养和细胞收集

本研究采用具有高长径比、外形为螺旋状的钝顶螺旋藻(Spirulina platensis, Nordst. Geitl.)为成形模板. 该微生物呈蓝绿色, 并具有规则的螺旋结构, 一般螺旋宽 26~36 μm, 螺距 43~57 μm, 螺数 4~7, 最多可达 20 左右, 如图 2 所示. 其培养是在封闭式光生物反应器——生态堡中进行的, 藻种、培养源来自中科院水生物所. 由于螺旋藻是需光生物, 生态堡宜放在阳光充足处, 以提高螺旋藻的日产量. 藻种培养成熟后用 250 目以上的绢筛(或丝绸)网过滤收集, 阳光充足时, 一般每天可采集 30~50 g 鲜螺旋藻.

1.2　微生物模板预处理

螺旋藻预处理工艺主要为戊二醛及锇酸双化学固定, 目的是增加细胞的机械强度, 并良好的保持其螺旋结构[3].

1.3　导电处理

螺旋藻模板本身为绝缘材质, 因此在电镀包覆之前, 需先在其表面镀覆一层导电金属薄膜, 使其具有一定的导电能力. 本文选用化学镀法对其进行导电处理, 镀层材质为 Cu, 其工艺流程同文献[1], 主要包括胶态钯活化→解胶→化学镀 3 个步骤, 所用铜化学镀液为常用镀液, 具体组分及条件如下: 硫酸铜 $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, 15 g/L; 乙二胺四乙酸二钠 Na_2EDTA, 45 g/L; 甲醛 HCHO, 8 mL; 氢氧化钠 NaOH, 20 g/L; α,α'-联吡啶, 0.1 g/L; 施镀温度 25~35℃. 将 1 g 湿螺旋藻置于 150 mL 化学镀 Cu 液中充分反应获得导电生物模板, 过程中采用磁力搅拌减少聚集并提高微生物表面镀层均匀性. 化学镀 Cu 后的螺旋藻细胞表面呈泛红色, 如图 3 所示.

1.4　微生物模板电镀包覆

NiFe 合金作为优质软磁性材料在工程领域被广泛应用[13, 14], 因此本研究尝试将其作为磁性包覆材质对微生物细胞进行磁性金属化. 由于在常规 NiFe 镀层电镀工艺中, 镀液 Ni^{2+}和 Fe^{2+}的摩尔比、镀液 pH 值、施镀电流密度、镀液温度、搅拌速度等的变化均会引起镀层沉积速度、镀层中 Ni 和 Fe 的成分比例、镀层相结构发生变化, 从而导致镀层形貌、电磁性能发生变化, 因此首先利用化学镀铜的 ABS 塑料长片为基材对相关工艺条件进行了系列优化. 后续实验研究中采用优化后的电镀液配方及工艺规范如表 1 所示. 将经上述导电处理的螺旋藻进行过滤冲洗, 直接放入 300 mL 电镀液中施镀. 电镀所用实验装置如图 4 所示, 电镀中电源采用稳压直流电源, 电镀槽分

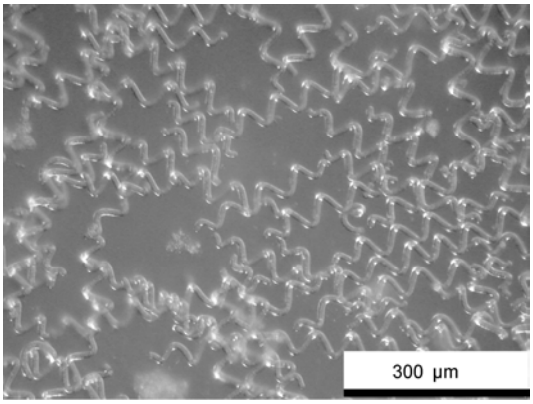


图 2　钝顶螺旋藻光学照片

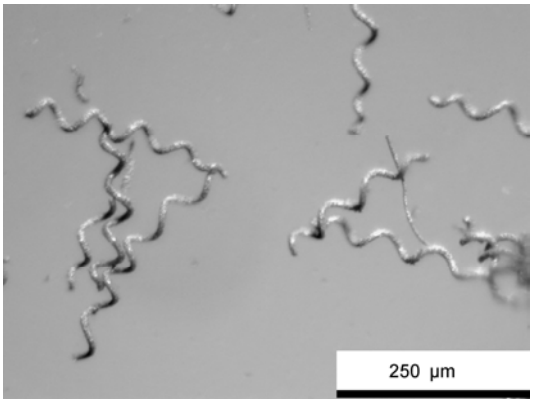


图 3　螺旋藻化学镀铜后的光学照片

表 1　NiFe 电镀液配方及工艺规范(g/L)[a)]

$NiSO_4·6H_2O$	$FeSO_4·7H_2O$	H_3BO_3	$C_4H_4Na_2O_4·6H_2O$	Sacc
212 g/L	15 g/L	25 g/L	20 g/L	3 g/L

a) Current density 4 A/dm^2, temperature 50℃, pH 4~5, plating time 100 min.

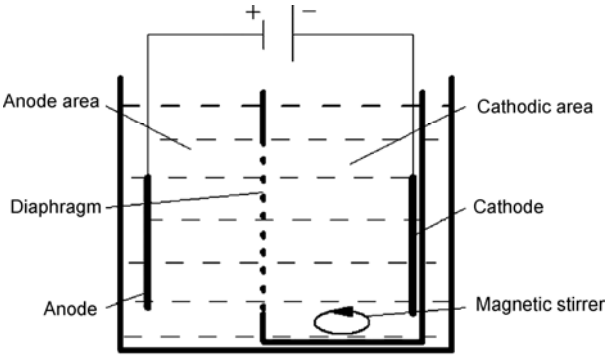


图 4　电镀装置示意图

为阴极槽和阳极槽, 阳极采用镍、铁混合阳极, 面积比为 4:1; 阴极分别采用紫铜板和紫铜网. 实验过程中通过磁力搅拌(机械搅拌施镀效果不如磁力搅拌)避免螺旋藻微粒聚集, 并使螺旋藻模板与阴极重复地发生间断接触, 从而实现螺旋藻模板微粒电镀包覆.

1.5　测量与仪器

采用 XSY-1 型光学显微镜配合 Nikon 4500 型相机进行总体外观形貌观察, 采用剑桥 Cambridge 250 型扫描电子显微镜进行微观形貌观察, 采用牛津 Oxford Link 860 型能谱分析仪进行镀层成分分析, 采用日本理学 D/Max 2200 PC 型自动 X 射线衍射仪对镀层进行晶相结构分析.

2　结果与分析

2.1　电镀阴极优选

电镀 NiFe 后的螺旋藻呈银白色, 其显微照片如图 5 所示, 在冷光源的照射下反射出耀眼的光芒, 其中图 5(a)为用紫铜板作为阴极, 图 5(b)为用紫铜网作为阴极. 当用紫铜板作为阴极时, 电镀后的螺旋藻微粒聚结比较严重, 且单个螺旋藻上不同部位镀层厚度明显不均, 表面显得粗糙; 而用紫铜网作为阴极时, 聚结问题得到了很大改善, 并且螺旋藻表面镀层光滑. 因此, 后续研究中主要针对采用紫铜网作为电镀阴极进行讨论.

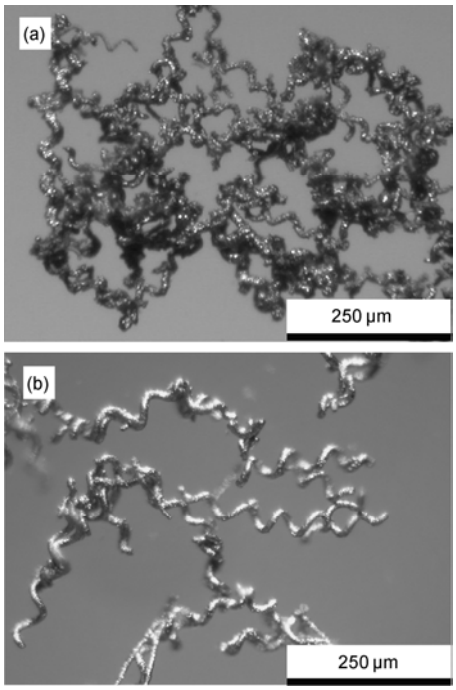


图 5　螺旋藻电镀 NiFe 后的光学照片
(a) 阴极为紫铜板; (b) 阴极为紫铜网

2.2　微观形貌与电子能谱

图 6 为螺旋藻电镀 NiFe 后的 SEM 照片. 可以看出, 螺旋藻电镀 NiFe 后其原始螺旋形体得到了很好的保持. 螺旋藻表面镀层连续致密, 镀层上分布有大小约为 2 μm 的包状物. 从镀后螺旋藻的横截面照片(图 6(b))可以看出, 其圆周方向的镀层厚度一致, 镀层总厚度大约为 1.5 μm. 根据课题组已有的研究[15], 化学镀 Cu 时, 当每克湿螺旋藻的镀液添加比为 150 mL 时, Cu 镀层厚度约为 0.25 μm, 从而可以推算金属镀层中 NiFe 镀层厚度大约为 1.25 μm.

对上述电镀后的螺旋藻表面镀层进行能谱分析, 如图 7 所示, 图 7 中除了 Ni 和 Fe 的特征峰外, 还有 Cu 和 O 峰, 其中 Cu 峰是由化学预镀 Cu 导电底层引

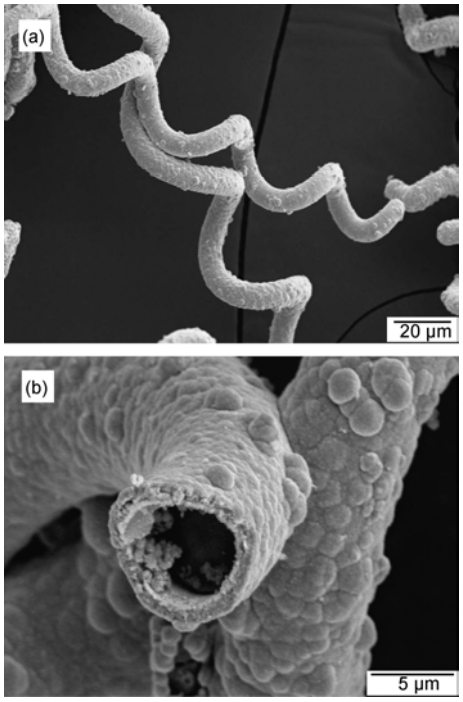


图 6　螺旋藻电镀 NiFe 后的 SEM 照片
(a) 单体形态; (b) 横截面

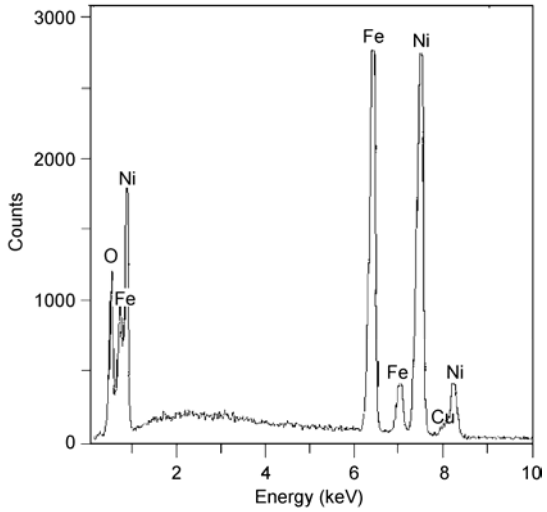


图 7　螺旋藻电镀 NiFe 后的 EDS 图

起的, O 峰是因为电镀包覆后的螺旋藻微粒暴露在空气中导致的轻微氧化引起的. 由此表明, 通过电镀可以得到不含其他任何非金属元素的纯 NiFe 镀层. 定量分析(表 2 所示)显示, 螺旋藻表面的 NiFe 镀层中 Ni:Fe 摩尔比为 53:47, 小于电镀液中 Ni^{2+}:Fe^{2+}摩尔比(93:6), 可知螺旋藻电镀 NiFe 时优先沉积的是 Fe, 发生的共沉积为异常共沉积.

表 2　螺旋藻电镀 NiFe 后的表面镀层成分

Elements	Wt%	At%
O	0.29	1.02
Fe	45.33	46.28
Ni	52.71	51.19
Cu	1.68	1.51
Total	100.00	100.00

2.3　相结构与静磁性能

对上述电镀 NiFe 后的螺旋藻微粒进行晶相分析(图 8 所示), 结果显示微粒表面的 NiFe 镀层只出现了面心立方(Fcc)结构, 并且 NiFe 镀层在 2θ 为 44°, 52°, 76°附近出现了吸收峰, 其中最强峰在 2θ 为 44°附近的峰值, 表明其择优取向为(111)晶面. 通过 Scherrer 公式估算 NiFe 镀层晶粒大小约为 15.4 nm.

对上述电镀 NiFe 后的螺旋藻微粒的静磁性能进行研究, 图 9 所示为其室温下的磁滞回线. 由磁滞回

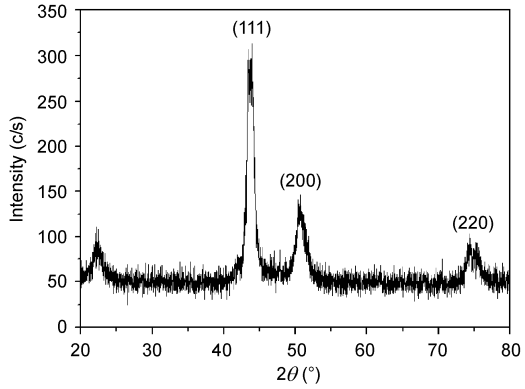


图 8　螺旋藻电镀 NiFe 后的 XRD 图

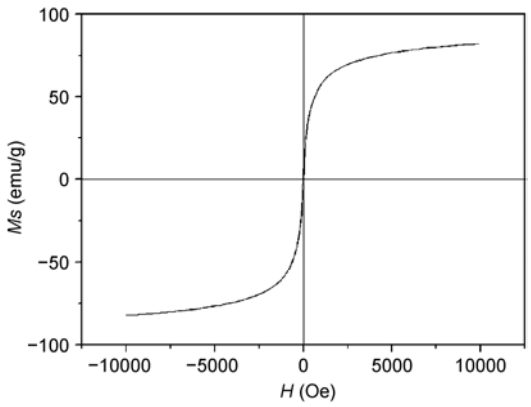


图 9　螺旋藻电镀 NiFe 后的磁滞回线

线可以看出, 磁性金属化的螺旋藻微粒在室温下呈现软磁特性. 其中, 饱和磁化强度(Ms)、剩余磁化强度(M_r)、矫顽力(H_c)分别为 82.1 emu/g, 6.80 emu/g, 23.4 Oe. 由此可见, 电镀 NiFe 后的螺旋藻微粒具有高饱和磁化强度、低矫顽力的特性, 因此可以获得较高的微波复磁导率.

2.4 微生物细胞电镀磁性金属化机理分析

如图 10 所示, 导电处理后的螺旋藻微粒在搅拌作用下, 不断和阴极发生短暂接触, 从而其表面的金属离子能够获得电子而还原沉积出来. Fe^{2+}, Ni^{2+}等金属离子在其表面的共沉积过程包括以下步骤:

(ⅰ) 液相传质:

$$M^{2+}(\text{溶液深体})\rightarrow M^{2+}(\text{电极表面附近}) \quad (1)$$

(ⅱ) 前置转化:

$$M^{2+}+H_2O \Leftrightarrow MOH^{+}_{aq}+H^{+} \quad (2)$$

$$MOH^{+}_{aq} \Leftrightarrow MOH^{+}_{ads} \quad (3)$$

(iii) 电子转移:

$$MOH^{+}_{ads}+\mathbf{e} \Leftrightarrow MOH \quad (4)$$

$$MOH+H^{+}+\mathbf{e}\rightarrow M\ (\text{吸附态})+H_2O \quad (5)$$

(iv) 生成新相:

$$M(\text{吸附态})\rightarrow M(\text{结晶态}) \quad (6)$$

其中, M 代表 Fe, Ni, aq 代表水合离子态, ads 代表吸附态. Fe^{2+}, Ni^{2+}等在还原沉积的同时会伴随析氢反应, 其过程如下:

$$M+H^{+}+e\rightarrow M-H_{ads} \quad (7)$$

$$2M-H_{ads}\rightarrow 2M+H_2 \quad (8)$$

$$M-H_{ads}+H^{+}+e\rightarrow M+H_2 \quad (9)$$

金属在阴极还原沉积出来的过程实质上包括两个方面, 即金属离子的阴极还原过程(析出金属原子)和新生态金属原子在电极表面的结晶过程(电结晶). 其中, 阴极过程又由液相传质和界面反应等步骤组成; 电结晶过程又可分为同时进行的两个过程: 结晶核心(晶核)的生长和晶体长大两个子过程. 以上主要阐明了阴极过程, 其决定镀层能否在基材表面生成. 对于 NiFe 复合镀层来讲, 由于 Fe^{2+}比 Ni^{2+}电位不同, Fe 比 Ni 优先沉积, 虽然镀液中 Ni^{2+}和 Fe^{2+}的摩尔比为93∶6, 但是依据表1工艺条件所得微生物表面镀层中 Ni 和 Fe 含量仅为 53:47.

镀层金属的电结晶过程对镀层同样重要, 它的

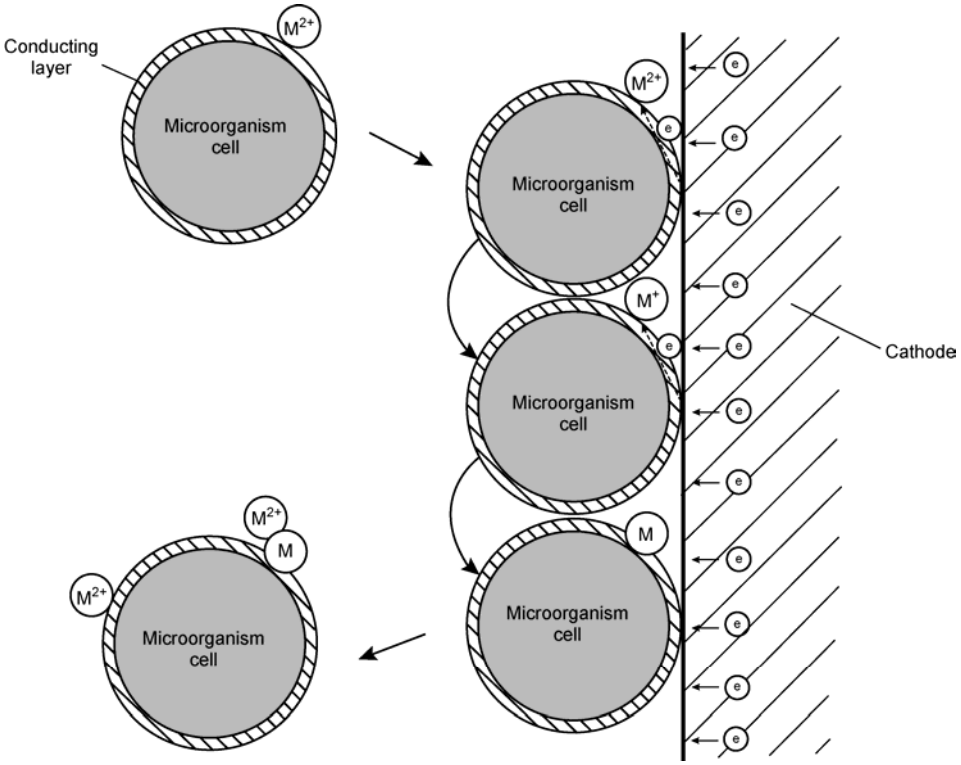


图 10 金属离子在微粒表面电沉积过程示意图

结晶核心(晶核)的生长和晶体长大两个子过程的速度决定着金属结晶的精细程度: 如果晶核的生成速度较快, 而晶核生成后的成长速度较慢, 则生成的晶核数目较多, 晶粒较细, 镀层致密; 反之晶粒就较粗、镀层粗糙. 实验中采用的施镀工艺已经提前对镀液 pH 值、施镀电流密度、镀液温度、搅拌速度等进行系列条件优化, 就是因为上述因素对于镀层质量有着直接影响, 目的是得到结构致密、与基材连接强度高的镀层.

实验过程中阴极采用紫铜网比紫铜板获得了更好的包覆效果, 主要是由于紫铜网的比表面积远大于紫铜板, 在其他条件相同的情况下, 微生物细胞与紫铜网的接触机会远大于紫铜板, 使得颗粒沉积过程连续程度提高, 从而可以获得更加均匀致密的镀层.

3 结论

通过对微生物细胞电镀磁性金属化工艺的实验研究和机理分析, 得出以下结论: (ⅰ) 以优选出的紫铜网为阴极, 成功对螺旋藻模板表面电镀包覆了不含非金属元素的纯磁性材质 NiFe 合金, 其共沉积行为是异常共沉积; (ⅱ) 螺旋藻模板表面的 NiFe 镀层为面心立方(Fcc)结构, 择优取向为(111)晶面, 且镀层具有软磁特性; (ⅲ) 文中所提出的微生物细胞电镀磁性金属化工艺可以推广到其他生理特征和形态特征的微生物细胞.

自然界微生物具有采用目前制造方法难以制造出的多样形体, 在这些特殊形体微米级颗粒表面沉积合适材质对微波吸收可产生特殊的效果, 但由于不同材质的沉积机理及对基材的要求不同, 因此需要研究不同的沉积工艺, 本文采用电镀工艺成功实现不含杂质的纯磁性合金对微生物细胞的包覆, 为铁磁性异形空心微粒的制造提供了新方法. 铁磁性合金的成分、比例可以调节, 另外可以通过热处理等后续处理进一步调整其晶相结构, 从而实现对其导电性、磁性能等的进一步优化, 制造出性能更优的轻质微粒. 本研究不仅为进一步提高微波吸收剂的吸收效果提供了新手段, 也为系统研究吸波微粒形体、材质等对微波吸收影响的相关理论发展提供了实验考证的新途径, 具有良好的应用前景和研究价值.

参考文献

1 黎向锋, 李雅芹, 蔡军, 等. 微生物细胞金属化工艺研究. 中国科学 E 辑, 2002, 32(3): 338–342
2 黎向锋, 李雅芹, 蔡军, 等. 微生物细胞磁性金属化研究. 科学通报, 2003, 48(2): 145–148
3 陈博, 詹天卓, 连志阳, 等. 微生物细胞溶胶-凝胶法磁性化研究. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2008, 38(7): 1055–1060
4 Schnur J M. Lipid tubules: Aparadigm for molecularly engineered structures. Science, 1993, 262(10): 1669–1676
5 Kirsch R, Mertig M, Pompe W, et al. Three-dimensional metallization of microtubules. Thin Solid Films, 1997, 305: 248–253
6 Cai J, Li Y Q, Zhang D Y. Artificial dielectric properties of microscopic metallized rodlike bacteria cells in composites. J Appl Phys, 2004, 95(12): 8097–8100
7 Cai J, Zhang D Y. Fabrication and dielectric properties of soft-core helical particles using Spirulina platensis as templates. Adv Nat Sci, 2010, 3(2): 93–99
8 Sun Y, Wang H H. Electrodeposition of Pd nanoparticles on single-walled carbon nanotubes for flexible hydrogen sensors. Appl Phys Lett, 2007, 90(213107): 1–3
9 Wang F, Arai S, Endo M. Preparation of nickel-carbon nanofiber composites by a pulse-reverse electrodeposition process. Electrochem Commun, 2005, 7: 674–678
10 Zuzana F. Surface treatment of powder material by metal coatings-study of corrosion properties. J Met Mater Miner, 2007, 17(1): 41–46
11 Yan J, Zhou H J, Yu P, et al. A general electrochemical approach to deposition of metal hydroxide/oxide nanostructures onto carbon nanotubes. Electrochem Commun, 2008, 10: 761–765
12 丁国芸, 夏金童, 李波, 等. 石墨粉电镀法镀锌工艺研究. 炭素技术, 2008, 135(3): 3–7
13 Bedenbecker M, Bandorf R, Luethje H, et al. Development and fabrication of magnetic thin films. Microsys Technol, 2006, 12: 655–658
14 Sam S, Fortas G, Guittoum A, et al. Electrodeposition of NiFe films on Si(100) substrate. Surf Sci, 2007, 601: 4270–4273
15 陈博. 面向吸波的微生物化学包覆技术研究. 博士学位论文. 北京: 北京航空航天大学, 2007. 39–42